

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 3 月 25 日 (25.03.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/024808 A1

- (51) 国際特許分類: C08J 9/26
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/011729
- (22) 国際出願日: 2003 年 9 月 12 日 (12.09.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 12 Mar 05
特願2002-266620 2002 年 9 月 12 日 (12.09.2002) JP
特願2003-75312 2003 年 3 月 19 日 (19.03.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 帝人株式会社 (TEIJIN LIMITED) [JP/JP]; 〒541-0054 大阪府大阪市中央区南本町 1 丁目 6 番 7 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 佐々木 毅

(SASAKI, Takeshi) [JP/JP]; 〒740-0014 山口県 岩国市日の出町 2 番 1 号 帝人株式会社 岩国研究センター内 Yamaguchi (JP). 城戸 伸明 (KIDO, Nobuaki) [JP/JP]; 〒740-0014 山口県 岩国市日の出町 2 番 1 号 帝人株式会社 岩国研究センター内 Yamaguchi (JP). 松村 俊一 (MATSUMURA, Shunichi) [JP/JP]; 〒740-0014 山口県 岩国市日の出町 2 番 1 号 帝人株式会社 岩国研究センター内 Yamaguchi (JP).

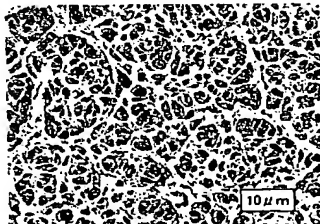
(74) 代理人: 三原 秀子 (MIHARA, Hideko); 〒100-0011 東京都千代田区 内幸町 2 丁目 1 番 1 号 株式会社 帝人知的財産センター内 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ,

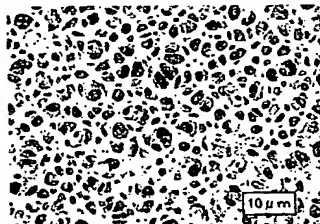
[続葉有]

(54) Title: POROUS MEMBRANE OF POLY(METAPHENYLENE ISOPHTHALAMIDE) AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

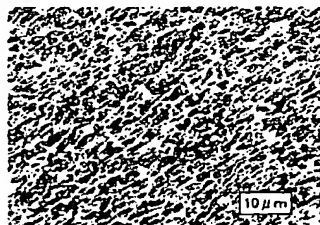
(54) 発明の名称: ポリ(メタフェニレンイソフタルアミド)からなる多孔膜およびその製造方法



(a)



(b)



(c)

(57) Abstract: A porous membrane having a multiplicity of mutually communicating microcells and a process for producing the same. The porous membrane is comprised of highly heat resistant poly(metaphenylene isophthalamide). In the porous membrane, the open pore ratios of both major surfaces and difference therebetween fall within specified ranges, and further at both major surfaces, the average pore diameters and porosities fall within specified ranges. The porous membrane excels in permeability for substances such as air and water, impregnation characteristics and mechanical strength, and is suitable for use as core materials of filters, preregs obtained through impregnation with curable resins, multilayer wiring boards, electronic package boards, etc.

(57) 要約: 本発明は、多数の連結構造を有する多孔膜およびその製造方法を提供する。本発明の多孔膜は、耐熱性の高いポリ(メタフェニレンイソフタルアミド)から形成され、両表面の開孔率及びその差が特定範囲にあり、かつ両表面の平均孔径及び空隙率が特定範囲にある多孔膜である。したがって、空気や水などの物質の透過性、含浸性、力学的強度に優れ、フィルター、硬化樹脂を含浸したプリプレグ、多層配線基板、電子パッケージ基板等の芯剤として好適に用いることができる。



NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

ポリ－（メタフェニレン イソフタルアミド）からなる多孔膜およびその製造方法

技術分野

本発明は、ポリ－（メタフェニレン イソフタルアミド）からなる多孔膜及びその製造方法に関する。この多孔膜は、各種精密フィルター類、かかる多孔膜を芯剤とする多層配線基板、電子パッケージ基板ならびにフレキシブルプリント基板に有用である。

背景技術

従来、多孔膜としてはポリプロピレンを始めとしたポリオレフィン系のものが知られている。しかしながら、これらは耐熱性に乏しく、例えば180℃を超える用途に用いる場合では膜および孔の熱収縮による寸法変化が大きいため、多孔膜としての機能が低下したり、なくなるなどの問題が発生していた。

それに代わる耐熱性に優れる膜として芳香族ポリアミドのものが知られている。特公昭59-14494号公報には、80モル%以上がメタフェニレンイソフタルアミド単位からなる芳香族ポリアミドの多孔性フィルムの製造方法が記載されている。

また特公昭59-36939号公報には、芳香族ポリアミドからなる多孔性フィルムの製造方法が記載されている。

しかしながら、上記2件の製造方法においてはいずれもドープ中あるいは凝固液中に無機塩を通常含有することが開示されている。したがって、最終製品の多孔性フィルム中には微量の無機塩が残留するため、電子用途に用いる材料としては不適

当である。

また芳香族ポリアミドから形成される多孔膜は、表面の開孔率を上げるために通常延伸処理を行うことがあるが、この場合、平均孔径も延伸処理に伴って大きくなり、用途によっては問題になる場合があった。

一方、近年の急速な高密度情報技術の発達にともない、寸法安定性、加工性、より一層の薄膜化および高密度化が要求され、そのための各種の電子回路用の基板が求められている。このような状況から、多孔膜を利用した新しいタイプの基板材料が提案されている。

特開 2001-345537 号公報および特開 2002-111227 号公報には、電子パッケージのための多層配線基板材料として、多孔質のポリアミドが例示されている。

また他の用途として、例えば、特許第 2623331 号公報には、芳香族ポリアミドからなる多孔質プラスチックフィルムを電解コンデンサのセパレータとして使用することが記載されている。

電池セパレータ用多孔性フィルムとしては、特開平 11-250890 号公報には、空孔を有するポリアミドフィルムを用いることが開示されている。また国際公開番号 WO 01/19906 号公報には、多孔構造を有するポリマー（メタフェニレン イソフタルアミド）膜が開示されている。

発明の開示

本発明の目的は、ポリマー（メタフェニレン イソフタルアミド）からなる、新規な多孔膜を提供することにある。

本発明の他の目的は、ポリマー（メタフェニレン イソフタルアミド）からなる多孔膜であって、高い表面開孔率を有する多孔膜を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、ポリマー（メタフェニレン イソフタルアミド）から

なる多孔膜であって、該多孔膜の表面の開孔率を制御し、かつ空隙率の均一性に富む多孔膜を提供することにある。

本発明の他の目的は、上記特性を有し、電子回路用またはセパレータ用として好適な多孔膜を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、ポリマー（メタフェニレン イソフタルアミド）からなり、特定の表面開孔率を有する、新規な多孔膜の製造方法を提供することにある。

本発明の他の目的および利点は以下の説明から明らかになる。

本発明によれば、本発明の目的および利点は、第1に、

[1] 少なくとも2つの表面を持ち、多数の連結孔を含んでなる多孔膜であって、

(1) ポリマー（メタフェニレン イソフタルアミド）から実質的になり、

(2) 該多孔膜の2表面の開孔率がともに20～70%であり、

(3) 2表面の開孔率差が0～40%であり、

(4) 2表面の平均孔径がともに0.1～10 μ mであり、かつ

(5) 空隙率が30～90%である多孔膜、によって達成される。

[2] 本発明の目的および利点は、第2に、

少なくとも2表面を持ち、多数の連結孔を含んでなる多孔膜を製造する方法であって、ポリマー（メタフェニレン イソフタルアミド）とアミド溶媒とを含んでなるポリマー溶液を、次の(i)～(iv)の工程

(i) 支持体上に流延する流延工程、

(ii) 該流延物をポリマー（メタフェニレン イソフタルアミド）と非相溶性の物質を含有するアミド凝固液に浸漬し、該流延物を凝固させる浸漬凝固工程、

(iii) 上記工程で得られた凝固膜を洗浄し、または洗浄しながら上記支持体からはがす洗浄剥離工程、および

(iv) 上記洗浄し剥離した凝固膜を熱処理する熱処理工程

を含む工程を上記記載のと通りの順序で実施する、多孔膜の製造方法、によって達

成される。

図面の簡単な説明

図 1 は、電子パッケージ基板の説明図である。

図 2 は、本発明の多孔膜を、上面、下面及び斜めから見た断面図の SEM 写真の一例である。

図 3 は、比較例の SEM 写真の断面図である。

符号の説明

- 1 : ICチップ
- 2 . 樹脂
- 3 : バンプ
- 4 : パッケージ基板
- 5 : 端子

発明を実施するための最良の形態

本発明の第 1 の多孔膜について説明する。

本発明の多孔膜は、通常フィルムまたはシート状であり、少なくとも 2 つの表面を有している。そして、例えば図 2 に示すように、両表面には多数の孔があり、当該孔は連結してつながっている、いわゆる連結多孔構造体である。

本発明の多孔膜を構成するポリマー（メタフェニレン イソフタルアミド）とは、実質的には、メタ芳香族ジアミンとメタ芳香族ジカルボン酸ハライドとを実質的に等モル反応させた重縮合によって得られるポリマーである。ここで、当該メタ芳香族ジアミンの使用量に対し 20 モル%以下の割合で、当該メタ芳香族ジアミンを例えばパラ芳香族ジアミン、脂肪族ジアミン、脂環族ジアミン等の他のアミン成分に

置き換えた共重合ポリマーでも良い。また同様に、当該メタ芳香族ジカルボン酸ハライドの使用量に対し20モル%以下の割合で、パラ芳香族ジクロライド、脂肪族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸を他のジカルボン酸成分に置き換えた共重合ポリマーを含む。その意味で実質的という表現を用いている。

メタ芳香族ジアミンとしては、例えば1, 3-フェニレンジアミン、1, 6-ナフタレンジアミン、1, 7-ナフタレンジアミン、2, 7-ナフタレンジアミン、3, 4'-ビフェニルジアミンが挙げられる。

またメタ芳香族ジカルボン酸ハライドとしては、例えばイソフタル酸、1, 6-ナフタレンジカルボン酸、1, 7-ナフタレンジカルボン酸、3, 4-ビフェニルジカルボン酸等のジカルボン酸ジハライドが挙げられる。

これらのうちで、当該メタ芳香族ジアミンとしては1, 3-フェニレンジアミンが、また当該メタ芳香族ジカルボン酸ハライドとしてはイソフタル酸ジハライドを用いると、得られる多孔膜の物性の面およびコストの点で有利である。特に、1, 3-フェニレンジアミン及びイソフタル酸ジハライドとを組み合わせる用いるのが好適である。

また上記他のアミン成分として用いる共重合モノマーとしては、具体的にはパラ芳香族ジアミンとしてパラフェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノビフェニル、2-メチル-パラフェニレンジアミン、2-クロロ-パラフェニレンジアミン、2, 6-ナフタレンジアミン、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテルを例示することができる。

上記他のジカルボン酸成分として用いる共重合モノマーとしては、具体的にはパラ芳香族ジカルボン酸ジクロライドとしてテレフタル酸クロライド、ビフェニル-4, 4'-ジカルボン酸クロライド、2, 6-ナフタレンジカルボン酸クロライド等のジカルボン酸ジハライド、脂肪族ジアミンとしてヘキサレンジアミン、デカンジアミン、ドデカンジアミン、エチレンジアミン、およびヘキサメチレンジアミン等、

また脂肪族ジカルボン酸としてエチレンジカルボン酸、ヘキサメチレンジカルボン酸等のジカルボン酸ジハライドを挙げることができる。これらのジアミン及びジカルボン酸ハライドはそれぞれ1種類だけ使用してもよいし、それぞれ2種類以上を併用してもよい。

本発明におけるポリマー（メタフェニレン イソフタルアミド）は下記式（1）

$$\text{対数粘度（単位：dL/g）} = \ln(T/T_0) / C \quad (1)$$

の対数粘度で表して、0.8～2.5 dL/g、好ましくは1.0～2.2 dL/gの範囲のポリマーが好ましい。対数粘度が0.8 dL/gよりも低いと十分な膜強度が得られず、対数粘度が2.5 dL/gを超えると安定なポリマー溶液を得ることが困難になり、均一な多孔膜が得られなくなるため好ましくない。

ここで、上記式（1）におけるT、T₀及びCの定義は以下のとおりである。

T：ポリマー（メタフェニレン イソフタルアミド）0.5 gをN-メチルー2-ピロリドン100 mLに溶解した溶液の30℃における毛細管粘度計の流動時間

T₀：N-メチルー2-ピロリドンの30℃における毛細管粘度計の流動時間

C：ポリマー溶液中のポリマー濃度（g/dL）

本発明の多孔膜は、表裏両面の表面開孔率がいずれも20～70%であることを特徴とする。本発明によれば、驚くべきことに、この多孔膜の両面の孔の大きさや多孔膜の空隙率だけでなく、当該多孔膜両面の表面の孔が占める割合が特定の範囲にあることが、多孔膜内に樹脂や水を効率良く含浸することができることを見出したものである。

本発明の多孔膜は、2表面、つまり表裏両面の表面開孔率が、20%以上であることにより、当該多孔膜中に液体や樹脂などを均一かつ短時間に含浸できる。また70%以下であることにより、多孔膜の強度を十分保持することができ好ましい。表面開孔率はより好ましくは、20～65%であり、さらに好ましくは、25～60%である。なお、こうした表面開孔率は、SEM観察などによる表面写真を画像

処理することにより算出することが可能である。

さらに、上記表面開孔率は、多孔質膜の一方の面と他方の面とで、その差が0～40%の範囲である。一般には、かかる差が小さいほど、上記で述べた含浸率（「含浸効率」ともいう）がさらに向上するので、好ましくは両面の開孔率差が0～20%である。

本発明の多孔膜は、その両面における平均の孔径が何れも0.1～10 μ mである。平均値がこの範囲をはずれると、上記で述べた含浸率（含浸効率）が不十分であったり、強度の点で不足したりする。したがって、孔径はできるだけ均一であることが好ましい。特に、含浸率、強度、透気性の点で有利である。両面における平均孔径は、好ましくは0.1～3 μ mである。また3 μ m以下であることが、例えば、パッケージ基板の芯剤として使用する場合に、配線のファインピッチ化に対応できるため好ましい。

本発明の多孔膜は、空隙率が30～90%である。ここで空隙率とは、多孔膜中に占める空隙の割合を示しており、下記式（2）

$$\text{空隙率 (\%)} = (1 - \rho_f / \rho_o) \times 100 \quad (2)$$

（ ρ_f ：多孔膜の見かけ密度、 ρ_o ＝使用したポリマーの真密度）

より算出できる。

空隙率が50%以上であることが、多孔膜としての機能を発現する上で好ましく、90%以下であることが、多孔膜の強度を保持する上で好ましい。空隙率は、さらに好ましくは、55～85%であり、より好ましくは、60～80%である。

本発明において透気度とは、JIS P8117に準拠して測定した値である。本発明の多孔膜は0～3600 sec/100 ccの透気度を有していることが望ましい。透気度が3600 sec/100 ccよりも大きい場合には、多孔の連続構造が充分とないえすフィルターやセパレータ、プリプレグの基材、電子パッケージ基板の芯剤に使用するのにはあまり好ましくない。透気度の好ましい範囲は用

途や使用する環境に依存するが、例えばプリプレグの基材、電子パッケージ基板の芯材として使用する場合は、 $10 \sim 3600 \text{ sec} / 100 \text{ cc}$ の範囲が好ましく、 $10 \sim 2000 \text{ sec} / 100 \text{ cc}$ の範囲がより好ましい。

本発明の多孔膜は、少なくとも一方の面から進入する水の浸透性が $0 \sim 300 \text{ sec} / \mu\text{L}$ であることが好ましく、いずれの面から進入する水の浸透性が $0 \sim 300 \text{ sec} / \mu\text{L}$ であることがより好ましい。本発明における多孔膜に対する液体の浸透性は、表面張力が大きい液体ほど悪化するので、表面張力の大きい水に対する浸透性が $300 \text{ sec} / \mu\text{L}$ 以下であることにより、他の液体に対する浸透性も良好であることが期待できる。水浸透性は、 23°C 50% RH雰囲気にて24時間以上放置した多孔膜の両面に、JIS K6768に規定されている表面張力が $730 \mu\text{N} / \text{cm}$ のぬれ張力試験液を $1 \mu\text{L}$ 滴下し、この試験液が完全に多孔膜の内面に浸透する時間を測定することによって評価できる。水浸透性が $300 \text{ sec} / \mu\text{L}$ よりも大きい場合、液状物を多孔膜の内部に均一に含浸させるのに時間がかかるだけでなく、場合によっては均一に含浸させることが難しいため好ましくない。

水浸透性の好ましい範囲は用途や使用する環境に依存するが、例えばプリプレグの基材として、あるいは電子パッケージ基板の芯材として使用する場合は、上記水浸透性が $1 \sim 300 \text{ sec} / \mu\text{L}$ の範囲が好ましく、 $1 \sim 200 \text{ sec} / \mu\text{L}$ の範囲がより好ましい。

本発明の多孔膜は、用途にもよるが、透気度が $3600 \text{ sec} / 100 \text{ cc}$ 以下であり、表裏面の表面開孔率が $10 \sim 70\%$ で、空隙率が $50 \sim 90\%$ であり、かつ両表面の水浸透性が $300 \text{ sec} / \mu\text{L}$ 以下であることが好ましい。

次に、第2の発明である上記多孔膜の製造方法について説明する。

本発明の多孔膜は、少なくとも2表面を持ち、多数の連結孔を含んでなる多孔膜を製造する方法であって、ポリマー（メタフェニレン イソフタルアミド）とアミド溶媒とを含んでなるポリマー溶液を、次の(i)～(iv)の工程

- (i) 支持体上に流延する流延工程、
 - (i i) 該流延物をポリマー（メタフェニレン イソフタルアミド）と非相溶性の物質を含有するアミド凝固液に浸漬し、該流延物を凝固させる浸漬凝固工程、
 - (i i i) 上記工程で得られた凝固膜を洗浄し、または洗浄しながら上記支持体からはがす洗浄剥離工程、および
 - (i v) 上記洗浄し剥離した凝固膜を熱処理する熱処理工程
- を含む工程を上記記載のと通りの順序で実施する、多孔膜の製造方法によって製造することができる。

本発明の多孔膜は、まず、上記ポリマー（メタフェニレン イソフタルアミド）（A、以下ポリマーということがある）をアミド溶媒（B）に溶解してポリマー溶液（以下ドープという）（C）を作成する。次に、かかるドープを支持体上に流延（キャスト）し、該支持体上に該流延物が与えられる。続いてこの流延物をアミド凝固液に浸漬し、該流延物を凝固させる。最後に、凝固した該流延物を該支持体から剥離しつつ洗浄し、さらに熱処理することによって製造することができる。

<ドープ製造工程>

本発明においては、ポリマー（A）を、該ポリマーを溶解するアミド溶媒（B）に溶解してドープ（C）を作成する。溶解時の温度としては、使用するアミド溶媒（B）の沸点以下であれば特に限定は無いが、例えば -20°C ～ 200°C である。

ドープ（C）中のポリマー（A）の濃度としては好ましくは3～30重量%、より好ましくは5～20重量%である。ドープ濃度が3～30重量%の範囲を逸脱すると、多孔膜の厚さの均一性が損なわれたり、生産性が低下することがある。

用いるアミド溶媒（B）としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド等のアミド基を含有するような極性のアミド溶媒が挙げられる。しかしながら特にこれらに限定されるものではなく、本発明の目的に反しない限りどのようなものでも良い。ただし、上記

でも説明したように、従来、ドープ中に無機塩を含有させる技術が知られているが、本発明では、無機塩を用いないので、得られる多孔膜中には実質的に無機塩を含まない。よって本発明の多孔膜は電気電子用途に好適に用いることができる。

また、ドープ（C）中へ後述のアミド凝固液に可溶な多価アルコール性物質（D₁）および／または炭素数5～19の炭化水素（D₂）を少なくとも1種類含有させると、本発明の多孔膜の液体浸透性や表面開孔率を制御することができ好適である。

多価アルコール性物質（D₁）としては、分子中に水酸基を2つ以上有し、30℃の温度で該凝固液に対して1重量%以上溶解するものが好ましく用いられる。具体的に好ましい化合物としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコールなどのジオール化合物、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートなどのポリマーおよびその共重合体、グリセリンおよびその誘導体が挙げられる。これらのうち、得られる多孔膜の表面開孔率の制御の容易さを考慮した場合、ポリエチレングリコール、ポリヒドロキシアルキルメタアクリレートが特に好ましい。分子中に水酸基を2つ以上有する化合物として、ポリビニルアルコールやエチレンビニルアルコール共重合体も挙げられるが、これらの化合物は30℃におけるアミド系凝固液にほとんど溶解しないため、多孔膜中に多量のポリマーが残留し、多孔膜の耐熱性を低下させるため好ましくない。

ドープ（C）中の上記多価アルコール性物質（D₁）の含有量としては、ポリマー100重量部に対して好ましくは100重量部以下、より好ましくは50重量部以下、さらに好ましくは20重量部以下、特に好ましくは10重量部である。この理由は、多価アルコール性物質（D）の含有量が100重量部よりも多いと、得られる多孔膜に多価アルコール性物質（D）が残留しやすくなり、多孔膜の耐熱性を低下させるためである。また、多価アルコール性物質（D）は多孔膜の物性を制御する目的で添加するため、使用する用途によっては必ずしも添加を必要とはしない。

したがって、含有量の下限は特に制限はないが、多価アルコール性物質 (D) 100重量部に対して、通常0.01重量部以上である。

炭素数5～19の炭化水素 (D_2) は、脂肪族炭化水素および芳香族炭化水素である。得られる多孔膜の表面開口率の制御の容易さを考慮した場合には、脂肪族炭化水素を使用することが好ましい。また、化合物の安定性や経済性を考慮すると飽和炭化水素を使用することがより好ましい。具体的に好ましい化合物としては、シクロヘキサン、デカン、ドデカン、テトラデカン、ヘキサデカン、オクタデカンおよび流動パラフィンが例示できる。

これらの化合物は、それぞれ1種類だけ使用してもよいし、2種類以上を併用してもよい。また、当該炭素数5～19の炭化水素には、炭素数が20以上の化合物を少量含有していても良い。その場合は、炭化水素全体の40重量%以下にする必要がある。40重量%よりも多いと、凝固液に接触する表面が荒れやすくなり、均一な多孔膜を得ることが困難になることがある。好ましくは20重量%以下である。

上記炭化水素 (D_2) のドーブ (C) 中の含有量としては、0.01～10重量%であることが好ましい。0.01重量%よりも少ないと支持基板に接触する多孔体表面の開孔率が低くなり、また、10重量%よりも多いと凝固液に接触する多孔体表面の開孔率が低くなり、本発明の課題を達成できなくなるため好ましくない。より好ましい範囲としては、0.1～8重量%、さらに好ましくは0.3～5重量%である。

(i) <流延工程>

本発明の製造方法においては、ついで上記ドーブ (C) を支持体上に流延(キャスト)する。かかる支持体としては、例えばガラス基板、スチールベルト、ドラム、またはポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート等のポリマーフィルムが挙げられる。生産性を考慮した場合、ポリマーフィルムを使用することが好ましい。これらのポリマーフィルムにはシリコン等の離形処理やコロナ放電処理等が施され

ていてもよい。

また、上記支持体は、驚くべきことに、その表面をラビング処理することが本発明の目的を達成するためには有効であることがわかった。ラビング処理とは布等を一方方向に擦る処理のことであり、ラビング処理を行うことによって、支持体表面に接する多孔膜表面の開孔率を制御することができる。

ラビング処理の条件としては、ラビング圧力およびラビング回数を適宜選択することができる。好ましいラビング圧力の範囲としては、 $10 \sim 1000 \text{ g/cm}^2$ であり、さらに好ましくは $100 \sim 800 \text{ g/cm}^2$ である。ラビング圧力が 10 g/cm^2 よりも低いと、ラビングの効果が十分でないことがある。ラビング圧力が 1000 g/cm^2 よりも高くなると、支持体へのダメージが大きくなることがあり、さらにラビング布自体の消耗も早くなることがある。またラビングの回数は特に制限はなく、多孔膜の所望の開孔率を得るために適宜決定すればよい。

支持体上に流延する際のドーブ（C）の温度についてはとくに制限はない。しかし、該ドーブの粘度は製膜する上で、また得られる多孔膜の特性を左右するので重要である。当該粘度としては、 $1 \sim 2,000 \text{ Poise}$ の間に選択するのが好ましく、望ましくは $5 \sim 500 \text{ Poise}$ の間になるよう選択する。また流延物の形状をシート状に保つため、支持体および支持体周辺の雰囲気温度範囲を選択し、また、支持体周辺の雰囲気を送風等によって調節することも本発明を実施する場合に有効である。雰囲気温度は、使用するポリマーの種類、ドーブ粘度、ドーブ濃度にも依存するが、概略 $5^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$ の範囲である。

(ii) 浸漬凝固工程

続いてこの流延物をすみやかにアミド凝固液に浸漬し、該流延物を凝固させる。

アミド凝固液に使用するアミド溶媒としては、具体的にはN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミドが例示できる。これらは2種類以上併用してもよい。多孔構造の制御性の観点からは、アミ

ド溶媒としてN-メチルー2-ピロリドンを用いるのが好ましい。

また、上記アミド凝固液には、上記ポリマー（A）に実質的に相溶しない化合物が含有される。かかる化合物としては、上記ポリマー（A）およびアミド溶媒に対して不活性であり、かつ当該アミド溶媒と基本的に相溶する化合物である。かかる化合物としては、例えば、水、低級アルコール、低級エーテルが挙げられる。これらは2種以上併用してもよい。この中で、水を単独で用いると、得られる多孔膜の膜特性や経済性の点から好都合である。

上記アミド凝固液中のアミド溶媒（例えばN-メチルー2-ピロリドンを用いる場合）の濃度としては、例えば水との混合溶液とする場合は、凝固液全体に対して、50重量%～80重量%であり、より好ましくは50重量%～70重量%であり、さらに好ましくは55重量%～70重量%である。アミド溶媒の濃度が50重量%未満の場合、多孔膜の表面の開孔率が低くなり、透気度や水浸透性が低下する傾向がある。また、濃度が80重量%を超える場合、自立した多孔膜となるのに時間がかかるため生産性の観点から好ましくない。

アミド凝固液の温度は、比較的低温、例えば下限は-20℃、好ましくは-10℃、より好ましくは0℃である。上限としては、好ましくは80℃、より好ましくは60℃である。ただし用途によっては+25℃以下に設定することが好ましく、より好ましくは-10～+20℃である。凝固浴の温度を-20～+25℃として製膜することにより、水浸透性が良好なポリマー多孔膜を得ることができる。

アミド溶媒の濃度が50重量%未満で温度が-20℃未満の場合、作成されたポリアミド多孔膜の表面にある孔の数が減ると共に、その孔径が小さくなり、開孔率の低いポリアミド多孔膜となる傾向が生じることがある。また濃度が80%を超え、温度が80℃を越える場合、孔径が大きくなる傾向が生じ、本発明の多孔膜が得られない場合がある。また、温度と濃度とのいずれか一方が上記範囲を超えている場合には、両者が上記範囲を超えている場合ほどではないにしても用途によっては欠

点となりうることがある。

上記流延物をこのようなアミド凝固液に浸漬する時間としては、特に制限はないが、通常10秒～60分である。浸漬時間があまり短いと、多孔膜の内部構造が不均一になり、長すぎると生産性の観点から望ましくない。

また本発明の多孔膜に、より高温までの耐熱性を付与するために、浸漬凝固工程後に得られた凝固膜を結晶化させることが望ましい。結晶化の方法は特に限定されないが、前述のアミド凝固液に浸漬させる方法が生産性の観点からは望ましい。

このような結晶化工程を経る場合には、浸漬処理浴中のアミド溶媒の濃度は50～80重量%であるのが好ましく、より好ましくは60～70重量%である。また温度は40～98℃であるのが好ましく、より好ましくは50～90℃である。浸漬処理浴中のアミド溶媒の濃度が80重量%を超えるとポリアミド多孔膜の溶解が起こり多孔構造が破壊されることがあり、50重量%未満では結晶化が十分に進行しないことがある。また浸漬処理浴の温度が40℃未満であるとポリアミド多孔膜の結晶化が進行しないか、あるいは進行しにくくなることがあり、98℃を超えるとポリアミド多孔膜の溶解が起こり、多孔構造が破壊されることがあるため好ましくない。浸漬処理の時間は得られる膜特性や生産性を勘案して適宜決めればよいが、最終工程の熱処理を実施した後の多孔膜が、示差走査熱量計(DSC)で10℃/分の条件で測定した融解熱が10～80 J/gの範囲内となるように処理時間を選ぶことが、本発明の目的を達成するためには望ましい。例えば、メタフェニレンイソフタルアミドとイソフタル酸クロライドにより製造されるポリ(メタフェニレンイソフタルアミド)の場合には、30秒～60分間浸漬処理することによって、融解熱を上記範囲内にすることができる。

上記アミド凝固液に浸漬された流延物は、かかる凝固液中でアミド溶媒が当該流延物の表面から溶解などによって当該流延物の両表面から排出される。それと同時に凝固液中の非相溶性化合物が当該流延物内部に侵入することによって孔が形成さ

れる。当該流延物の内部は孔が連結したような形状の多孔構造となるとほぼ同時に凝固すると予想される。この場合、孔の大きさ、形状、内部の多孔構造は、上記のポリマー濃度、トープ濃度、ドープ組成、支持体の素材、アミド凝固浴の組成、濃度、浸漬時間、温度などにより、変わると推定される。所望の最終製品である多孔膜の特性に応じて、それらの条件は適宜決定される。

凝固された多孔質の流延物は次に洗浄工程に移され、そこで水によって洗浄される。この時の温度は多孔形状に影響をほとんど与えないため特に限定されるものではない。

(i v) 熱処理工程

上記洗浄された多孔質の流延物は、ついで熱処理工程（乾燥工程）で乾燥される。乾燥方法としては、特に制限はないが、通常は水切りと呼ばれる程度のニップロール処理による乾燥から熱風乾燥機等による本格的な加熱乾燥までを含む。

結晶化した多孔膜は乾燥の条件によっては脆くなることがあるので、洗浄剥離工程および／または熱処理工程において、多孔膜を支持体から剥離した時を基準として、面積比で5～30%収縮させることが重要である。収縮率が5%よりも低いと、得られる多孔膜が非常に脆いものとなり取扱いが困難だけでなく、乾燥工程の後の熱処理工程で多孔膜の破断等がおこるため好ましくなく、収縮率が30%を超えると、収縮斑が発生し、均一な多孔膜が得られなくなるため好ましくない。収縮率のより好ましい範囲としては、10～25%である。

かくして得られた本発明の多孔膜は、さらに熱に対する寸法安定性を付与するために、最終段階で熱処理を実施しても良い。非晶性多孔膜に対する熱処理の条件としては、200℃～300℃の温度で実施するのが好ましい。200℃未満の熱処理の場合、寸法安定性を向上させる効果が少ないため好ましくなく、300℃を超えるとポリマーのガラス転移点を超えるため、多孔構造が破壊されることがあり好ましくない。より好ましい温度範囲としては、240℃～280℃である。また、

結晶性多孔膜に対する熱処理の条件としては、 $200^{\circ}\text{C}\sim 380^{\circ}\text{C}$ の温度で実施するのが好ましい。 200°C 未満の熱処理の場合、寸法安定性を向上させる効果が少ない場合があり、 380°C を超えるとポリマーの分解が起こることがある。より好ましい温度範囲としては、 $240^{\circ}\text{C}\sim 340^{\circ}\text{C}$ である。熱処理を実施する時間は得られる膜特性や生産性を勘案して適宜決めればよく、特に制限はないが、上述したように示差走査熱量計(DSC)で $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の条件で測定した融解熱が $10\sim 80\text{ J/g}$ の範囲内となるように処理時間を選ぶのがよい。処理時間としては、通常 $5\sim 60$ 分程度である。

こうして製造された結晶性多孔膜は、 260°C で10分間処理したときの熱収縮率が $0\sim 0.7\%$ であることが好ましい。これは、高温での寸法安定性を示すものであり、先述の融解熱の範囲にあることにより、達成することが可能である。 260°C で10分間処理したときの熱収縮率は低い方が好ましく、 0.6% 以下がさらに好ましく、 0.5% 以下であることがさらに好ましい。

発明の効果

本発明によれば、力学的強度および耐熱性に優れ、良好な物質透過性を有する多孔膜が提供される。かかる多孔膜は、各種液状物の含浸を容易に行えるため、例えば、エポキシ樹脂などの硬化性樹脂を含浸してプリプレグとして用いることができる。さらに多層配線基板、電子パッケージ基板等の芯剤、各種精密フィルター類としても有用である。もちろん、本発明の多孔膜は2以上積層して用いてもよい。電子パッケージ基板等の芯剤としての使用方法は、図1に概念図として示した。

実施例

以下に実施例により本発明を詳述する。但し、本発明はこれら実施例に何ら限定されるものではない。なお、多孔膜の測定方法は以下の通りである。

(1) 表面開孔率

分解能4～7 nmの走査電子顕微鏡で観察した倍率2000倍の表面写真を縦150×横200 mmで現像し、スキャナーを使用して10万ピクセル/30000 mm²の解像度で、直径0.01 μm以上の各孔についてピクセル数を算出し、その総和を開孔部分のピクセル数とする。下記式により表面開孔率を求めた。

$$\text{表面開孔率} = \text{各孔の総和ピクセル} / 10 \text{万ピクセル} \times 100 (\%)$$

(2) 平均孔径

分解能4～7 nmの走査電子顕微鏡で観察した倍率2000倍の表面写真を縦150×横200 mmで現像し、スキャナーを使用して10万ピクセル/30000 mm²の解像度で、直径0.01 μm以上の各孔についてピクセル数を算出し、その総和を孔数で割った平均孔面積を求め、これを真円であるとした場合の直径を平均孔径とした。

(3) 空隙率

乾燥後の多孔膜をA (mm) × B (mm) の大きさにカットし、厚みC (mm)、重量D (g) を測定する (A, B, C, Dは適宜選択する)。以上より見かけ密度Eを以下の式で求める。続いて使用したポリマーの真密度Fを求め、以下の式から多孔度を算出する。

$$\text{見かけ密度 } E = D / (A \times B \times C) \times 1000 \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

$$\text{空隙率} = (F - E) / F \times 100 (\%)$$

(4) 透気度

JIS P8117に準拠し、0.879 g/mm²の圧力で100 ccの空気が透過する時間を求め、ガーレ値として表した。

(5) 引張り試験

JIS K7110に準拠し、23℃、50%RHの雰囲気下で引張り速度10 mm/分で試験を行い、引張り強度、破断伸度、ヤング率を測定した。

(6) 熱収縮率

J I S K 7 1 3 3 に準拠し、2 6 0 °C、1 0 分間の処理での熱収縮率を求めた。

(7) 対数粘度 (I V)

ポリマー 0. 5 g を N-メチルー 2-ピロリドン 1 0 0 m L に溶解し、毛細管粘度計を使用して 3 0 °C における対数粘度を求めた。

$$\text{対数粘度 (単位: d L / g)} = \ln (T / T_0) / C \quad (1)$$

T : ポリマー溶液の 3 0 °C における毛細管粘度計の流動時間

T₀ : N-メチルー 2-ピロリドンの 3 0 °C における毛細管粘度計の流動時間

C : ポリマー溶液中のポリマー濃度 (g / d L)

(8) 水浸透性

2 3 °C 5 0 % R H 雰囲気 に 2 4 時間以上放置した多孔膜の表面および裏面に、J I S K 6 7 6 8 に規定されている表面張力が 7 3 0 μ N / c m のぬれ張力試験液を 1 μ L 滴下し、この試験液が完全に多孔膜の内面に浸透する時間を測定した。

(9) 含浸性の評価

室温下、多孔膜の表面にエポキシ樹脂溶液約 5 μ L を滴下し、多孔膜内部への含浸の様子を目視によって下記のように評価した。エポキシ樹脂はダウ製「DER」7 3 6 を用いた。

○ : 滴下してすぐに均一に含浸する

△ : 不均一だが徐々に含浸する

× : ほとんど含浸しない

なお本実施例で用いたポリマーは、すべてポリー (メタフェニレン イソフタルアミド) (帝人テクノプロダクツ (株) 製「コーネックス」) であり、これの対数粘度 (I V) は、NMP (N-メチルー 2-ピロリドン) を溶媒としてポリマー濃度 0. 5 g / d L、温度 3 0 °C で測定して 1. 4 であった。なお、溶媒として硫酸を用いた場合は、同条件で測定して I V は 1. 8 であった。以下、ここではコーネッ

クスポリマーという。

[実施例 1]

表 1 に示すような条件で多孔膜を製造した。具体的には次のとおりである。

コーネックスポリマーを N-メチルー 2-ピロリドンに溶解させ、ポリメタフェニレンイソフタルアミドの濃度が 10 重量%となるように調整した。このドープをポリプロピレンフィルム (140 g/cm^2 の接圧で 30 回ラビング処理を実施) に厚み $140 \mu\text{m}$ となるように流延した。次いでこの流延物を N-メチルー 2-ピロリドン 60 重量%と水 40 重量%とからなる 15°C の凝固浴に 5 分間投入し凝固膜を得た。この後ポリプロピレンフィルムから該凝固膜を剥離し、 50°C の水浴中に 30 分間浸漬した。さらに、該凝固膜を 120°C で 30 分間処理し、続けて 270°C の温度で 30 分間処理することによってポリ (メタフェニレン イソフタルアミド) の多孔膜を得た。

この多孔膜の物性は表 1 に示すように、比較的高い表面開孔率と良好な気体透過性を示した。また引張り強度は 22 MPa 、破断伸度は 62%、ヤング率は 750 MPa と良好な力学的強度を示した。さらに熱収縮率は 0.8% であり、極めて寸法安定性に優れる多孔膜であった。水への含浸性、透過性も高かった。さらにこの多孔膜のエポキシ樹脂含浸含浸性も優れていた。したがって、銅箔と良好な接着性を有すると考えられ、プリプレグとして有用であることがわかった。

[実施例 2]

実施例 1 に準拠し表 1 に示す条件で、多孔膜を製造した。

得られた多孔膜の特性を表 1 に示した。実施例 1 と同様、液体の透過性、含浸性、力学特性等にも優れていた。

エポキシ樹脂含浸性も良好で、プリプレグとして良好な銅箔との接着性を有するものであった。

[実施例 3]

実施例 1 と全く同様の操作を行い、流延物を凝固浴に投入し凝固膜を作成した。この後ポリプロピレンフィルムから該凝固膜を剥離し、該凝固膜が収縮しないように金枠で固定した。ついで、N-メチルー 2-ピロリドン 50 重量%と水 50 重量%とからなる 65℃の凝固浴に 30 分間投入した。次いで金枠から該凝固膜を外し、50℃の水浴中に 30 分間浸漬した。浸漬終了後の時点での収縮率は面積比で 9.8%であった。次いで該凝固膜を 120℃で 30 分間乾燥させた。この時点での収縮率は面積比で 19%であった。さらに 280℃の温度で 30 分間熱処理することによって多孔膜を得た。

得られた多孔膜の膜厚は 55 μm で、空隙率は 70%、表面（ポリプロピレンフィルムと接していない面）の開孔率が 30%、裏面（ポリプロピレンフィルムと接している面）の開孔率が 37%、表面の平均孔径が 1.0 μm 、裏面の平均孔径が 0.7 μm 、融解熱が 32 J/g であった。透気度は 160 秒/100 cc であり、良好な気体透過性を示し、また、引張り強度は 25 MPa、破断伸度は 32%、ヤング率は 1050 MPa と良好な力学的強度を示した。さらに 260℃で 10 分間処理した時の熱収縮率は 0.40%であり、極めて寸法安定性に優れる多孔膜であった。

かかる多孔膜は、液体の透過性、含浸性にも優れた。またエポキシ樹脂含浸性もよく、プリプレグとして良好な銅箔との接着性を有するものであった。

[実施例 4]

コーネックスポリマーを N-メチルー 2-ピロリドンに溶解させ、さらにシクロヘキサン（和光純薬工業製、特級）を添加して、ポリメタフェニレンイソフタルアミドの濃度が 10 重量%、シクロヘキサンの濃度が 2 重量%となるように調整した。このドープをポリプロピレンフィルムに厚み 100 μm となるように流延した。次いでこの流延物を、N-メチルー 2-ピロリドン 58 重量%と水 42 重量%とからなる 5℃の凝固浴に 5 分間投入し、凝固膜を得た。この後ポリプロピレンフィルム

から該凝固膜を剥離し、該凝固膜を50℃の水浴中に30分間浸漬した。ついで浸漬終了後、該凝固膜を120℃で30分間処理し、次いで270℃の温度で30分間処理することによって多孔膜を得た。

この多孔膜の電子顕微鏡写真（SEM写真）を図2に示した。図2（a）は多孔膜の一方の面（ポリプロピレンフィルムと接しないで作成した面）の表面状態を表している。図2（b）は多孔膜の他方の面（ポリプロピレンフィルムと接して作成した面）の表面状態を表している。図2（c）は、多孔膜の内部構造を斜めから見た状態を示している。

いずれの表面も、ほぼ均一な孔径の孔が全体にわたって存在していることがわかる。内部構造も、多数の孔が複数つながった均一な多孔構造であることがわかる。

得られた多孔膜の特性を表1に併記した。上記実施例と同様、液体の透過性、含浸性、力学特性等にも優れていた。

エポキシ樹脂含浸性も良好で、プリプレグとして良好な銅箔との接着性を有するものであった。

〔実施例5〕

コーネックスポリマーをN-メチル-2-ピロリドンに溶解させ、さらにポリエチレングリコール（和光純薬工業製、重量平均分子量1000）を添加して、ポリメタフェニレンイソフタルアミドの濃度が10重量%、ポリエチレングリコールの濃度が0.5重量%となるように調整しドープを作成した。このドープをポリプロピレンフィルムに厚み100μmとなるように流延し、次いでN-メチル-2-ピロリドン60重量%と水40重量%とからなる0℃の凝固浴に10分間投入した。この後ポリプロピレンフィルムから凝固膜を剥離し、30℃の水浴中に30分間浸漬し凝固膜を得た。その後、該凝固膜を120℃で30分間処理し、次いで270℃の温度で30分間処理することによって多孔膜を得た。

得られた多孔膜の特性は表1に併記した。すなわち、多孔膜の膜厚は42μm、

空隙率は66%、表面（ポリプロピレンフィルムと接していない面）の開孔率が25%、裏面（ポリプロピレンフィルムと接している面）の開孔率が43%、表面の平均孔径が1.1 μm 、裏面の平均孔径が1.0 μm であった。透気度は266秒/100ccであり、良好な気体透過性を示した。また、引張り強度は28MPa、破断伸度は53%、ヤング率は850MPaと良好な力学的強度を示した。水浸透性は表面が80 sec/ μL 、裏面が75 sec/ μL であり、液状物の浸透性に優れる多孔膜であった。

エポキシ樹脂含浸性も良好で、プリプレグとして良好な銅箔との接着性を有するものであった。

【実施例6】

実施例5に準拠し表1に示す条件で、多孔膜を製造した。（和光純薬工業製、重量平均分子量200万）

得られた多孔膜の特性を表1に示した。実施例5と同様、液体の透過性、含浸性、力学特性等にも優れていた。

エポキシ樹脂含浸性も良好で、プリプレグとして良好な銅箔との接着性を有するものであった。

【実施例7】

実施例5に準拠し表1に示す条件で、多孔膜を製造した。

得られた多孔膜の特性を表1に示した。実施例5と同様、液体の透過性、含浸性、力学特性等にも優れていた。（PHEMA：ポリ（2-ヒドロキシエチルメタクリレート）（アルドリッチ製、粘度平均分子量30万）

エポキシ樹脂含浸性も良好で、プリプレグとして良好な銅箔との接着性を有するものであった。

【実施例8】

実施例5に準拠し表1に示す条件で、多孔膜を製造した。

得られた多孔膜の特性を表 1 に示した。実施例 5 と同様、液体の透過性、含浸性、力学特性等にも優れていた。(EG : エチレングリコール)

エポキシ樹脂含浸性も良好で、プリプレグとして良好な銅箔との接着性を有するものであった。

表1

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	比較例1	比較例2
製膜条件										
Dope conc. wt%	10	8	10	10	10	10	10	10	8	10
Dope粘度(30°C) poise	220	120	220	215	220	220	220	220	120	220
添加剤	—	—	—	シロハキサン	PEG1000	PEG200万	PHEMA	EG	—	—
添加量 wt%	—	—	—	2	0.5	0.05	0.1	2	—	—
支持体	PPラビング	PPラビング	PPラビング	PP	PP	PP	PP	PP	PP	PP
塗布厚 μm	140	60	140	100	100	100	100	100	100	200
凝固液 NMP% °C	60	55	60	58	60	60	60	60	40	55
min	15	15	15	5	0	20	20	0	30	30
min	5	5	5	5	10	5	5	10	5	10
結晶化 NMP% °C	—	—	50	—	—	—	—	—	—	—
min	—	—	65	—	—	—	—	—	—	—
水浴 °C	—	—	30	—	—	—	—	—	—	—
min	50	50	50	50	30	30	30	30	50	50
min	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
熱処理1 °C	120	120	120	120	120	120	120	120	120	130
min	30	30	30	30	30	30	20	30	30	30
熱処理2 °C	270	270	280	270	270	270	270	—	—	—
min	30	30	30	30	30	30	30	—	—	—
膜厚 μm	50	15	55	39	42	45	50	41	38	60
空隙率 %	76	63	70	70	66	66	72	68	83	70
表面開孔率 %	30	63	30	51	25	26	24	30	9	25
裏面開孔率 %	37	40	37	38	43	27	25	38	10	10
表面孔径 μm	1.4	1	1	0.8	1.1	1	1.2	1.6	1	1.6
裏面孔径 μm	0.8	0.5	0.7	1.2	1	0.7	0.7	0.9	0.4	0.7
透過度(ガール値) sec/100cc	130	15	160	145	266	300	250	180	42	100
引張強度 Mpa	22	32	25	25	28	27	25	27	6.1	—
破断伸度 %	62	55	32	45	53	55	60	55	6.4	—
ヤング率 Mpa	750	1300	1050	880	850	890	820	860	234	—
熱収縮率 %	0.8	0.8	0.4	0.85	—	—	—	—	—	—
DSC J/g	—	—	32	—	—	—	—	—	—	—
表面水浸透性 sec/ μL	143	120	165	176	80	72	120	60	240	155
裏面水浸透性 sec/ μL	95	135	148	160	75	68	150	60	253	350
エポキシ樹脂含浸性	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△

表面:ポリプロピレンフィルムと接しない状態で製造した面
裏面:ポリプロピレンフィルムと接して製造した面

[比較例 1]

表 1 に示すような条件で多孔膜を製造した。具体的には次のとおりである。

コーネックスポリマーをN-メチル-2-ピロリドンに溶解させ、ポリメタフェニレンイソフタルアミドの濃度が8重量%となるように調整した。このドープをポリプロピレンフィルムに厚み100 μ mとなるように流延した。次いでこの流延物をN-メチル-2-ピロリドン60重量%と水40重量%とからなる30℃の凝固浴に5分間投入し凝固膜が生成された。この後ポリプロピレンフィルムから該凝固膜を剥離し、50℃の水浴中に30分間浸漬した。さらに、該凝固膜を120℃で30分間処理することによって多孔膜を得た。この多孔膜の断面のSEM写真(図3)では、該多孔膜の内部構造が非常に不均一であることがわかる。

この多孔膜の物性は表1に併記したように、高い空隙率を持っていた。しかしながら、表面開孔率はきわめて低く、透気度も低かった。と良好な気体透過性を示した。破断伸度、ヤング率も小さく、力学的強度が弱かった。さらにエポキシ樹脂含浸性も不十分であった。

[比較例 2]

表 1 に示すような条件で多孔膜を製造した。具体的には次のとおりである。

コーネックスポリマーをN-メチル-2-ピロリドンに溶解させ、ポリメタフェニレンイソフタルアミドの濃度が10重量%となるように調整した。このドープをポリプロピレンフィルムに厚み200 μ mとなるように流延した。次いでこの流延物をN-メチル-2-ピロリドン55重量%と水45重量%とからなる10℃の凝固浴に10分間投入し凝固膜が生成された。この後ポリプロピレンフィルムから該凝固膜を剥離し、50℃の水浴中に30分間浸漬した。さらに、該凝固膜を130℃で30分間処理することによって多孔膜を得た。

この多孔膜の物性は表1に併記したように、高い空隙率を持っていた。しかしながら、表面の開孔率は裏面(ポリプロピレンフィルムと接している面)でかなり低

く、水浸透性が低く、エポキシ樹脂含浸性も不十分であった。

産業上の利用可能性

本発明によれば、ポリマー（メタフェニレン イソフタルアミド）からなり、内部に多数の連結構造体を持つ多孔膜であって、特定の開孔率を有し、その差が特定範囲にあり、かつ両表面の平均孔径及び空隙率が特定範囲にあることにより、空気や水などの物質の透過性、含浸性、力学的強度に優れるという特徴を有する。したがって、かかる多孔膜は、例えばフィルター、硬化樹脂を含浸したプリプレグ、多層配線基板、電子パッケージ基板等の芯剤として有用である。

請 求 の 範 囲

1. 少なくとも2表面を持ち、多数の連結孔を含んでなる多孔膜であって、
 - (1) ポリマー（メタフェニレン イソフタルアミド）から実質的になり、
 - (2) 該多孔膜の2表面の開孔率がともに20～70%であり、
 - (3) 2表面の開孔率差が0～40%であり、
 - (4) 2表面の平均孔径がともに0.1～10 μm であり、かつ
 - (5) 空隙率が30～90%である多孔膜。
2. 少なくとも一方の表面から進入する際の水の浸透性が0～300秒/ $\mu\text{リットル}$ である、請求の範囲1の多孔膜。
3. 2表面の開孔率差が0～20%である、請求の範囲1の多孔膜。
4. DSCを用い10℃/分の条件で測定したときの融解熱が10～80 J/gである請求の範囲1の多孔膜。
5. 260℃で10分間処理したときの熱収縮率が0～0.7%である、請求の範囲4の多孔膜。
6. 厚さが5～100 μm である、請求の範囲1の多孔膜。
7. 無機塩を実質的に含有しない、請求の範囲1の多孔膜。

8. J I S P 8 1 1 7 に準拠して測定した透気度の値が、 $0 \sim 3600 \text{ sec} / 100 \text{ cc}$ である請求の範囲1の多孔膜。

9. 少なくとも2表面を持ち、多数の連結孔を含んでなる多孔膜を製造する方法であって、ポリマー（メタフェニレン イソフタルアミド）とアミド溶媒とを含んでなるポリマー溶液を、次の（i）～（iv）の工程

（i）支持体上に流延する流延工程、

（ii）該流延物をポリマー（メタフェニレン イソフタルアミド）と非相溶性の物質を含有するアミド凝固液に浸漬し、該流延物を凝固させる浸漬凝固工程、

（iii）上記工程で得られた凝固膜を洗浄し、または洗浄しながら上記支持体からはがす洗浄剥離工程、および

（iv）上記洗浄剥離した凝固膜を熱処理する熱処理工程を含む工程を上記記載のと通りの順序で実施する、多孔膜の製造方法。

10. 該ポリマー溶液を該支持体上に流延する前に、該支持体の表面をラビング処理する、請求の範囲9の多孔膜の製造方法。

11. 支持体上に負荷するラビング処理時の圧力が $10 \sim 1000 \text{ g} / \text{cm}^2$ である、請求の範囲10の多孔膜の製造方法。

12. （ii）工程後、該流延物が凝固した状態で、前記アミド凝固液に浸漬し、ついで加熱処理することにより当該凝固膜を結晶化する工程を行う請求の範囲9の多孔膜の製造方法。

13. 結晶化の工程において、当該凝固膜を面積比で5～30%収縮させる請求の範囲12の多孔膜の製造方法。

14. 上記ポリマー溶液中に、添加剤として、上記アミド凝固液に可溶な多価アルコール性物質および／または炭素数5～19の炭化水素を含有する、請求の範囲9の多孔膜の製造方法。

15. 上記アミド凝固液は、N-メチル-2-ピロリドンと、ポリ-（メタフェニレン イソフタルアミド）と非相溶性の水とから実質的になり、かつ該N-メチル-2-ピロリドンは当該アミド凝固液全体に対して50～80重量%を占める、請求項9の多孔膜の製造方法。

16. 請求の範囲10におけるラビング処理の実施、請求の範囲14における添加剤の使用、および請求の範囲12における結晶化の工程からなる群から選ばれる少なくとも一種の行為を行う、請求の範囲9の多孔膜の製造方法。

17. 請求の範囲1の多孔膜を芯剤とする電子パッケージ基板。

18. 請求の範囲1の多孔膜を電子パッケージ基板の芯剤としての使用。

図1

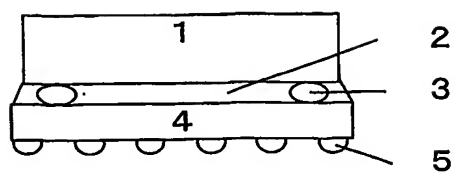
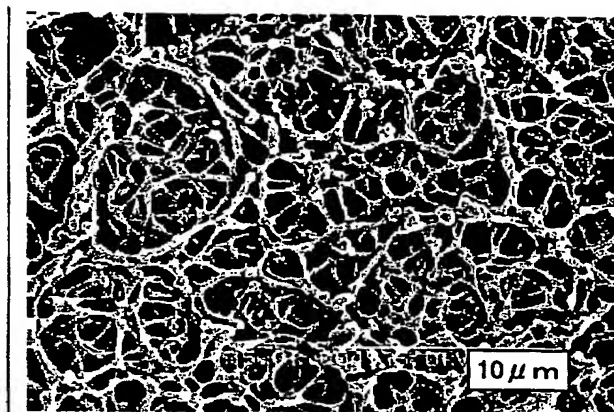
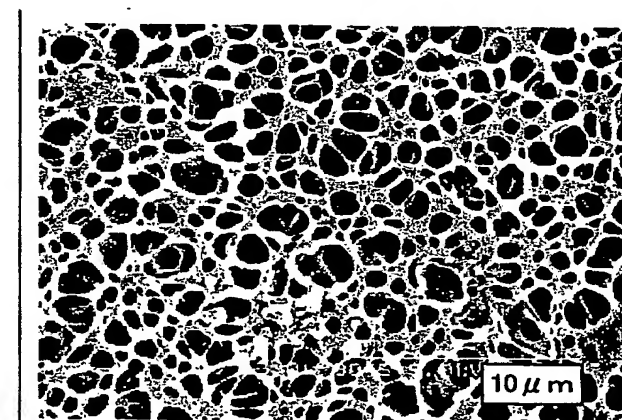


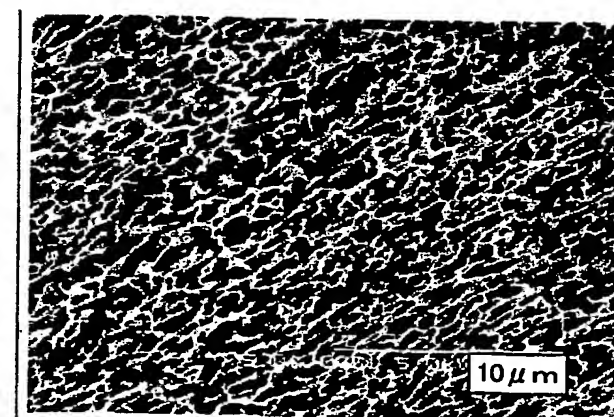
図 2



(a)

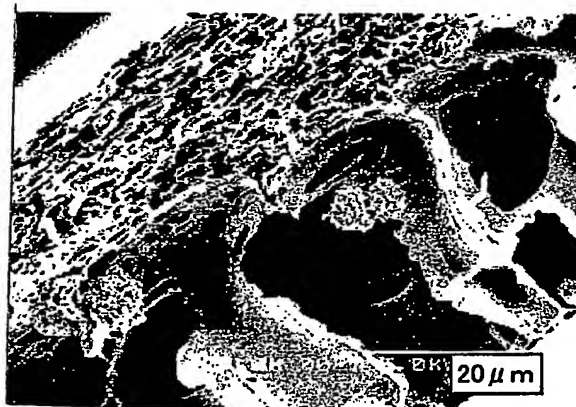


(b)



(c)

図 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11729

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08J9/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08J9/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 01/19906 A1 (Teijin Ltd.), 22 March, 2001 (22.03.01), Claims; page 13, lines 5 to 24; page 14, lines 13 to 14; page 15, line 29 to page 16, line 8; page 16, line 28 to page 17, line 1; page 17, lines 5 to 9 & EP 1233036 A1	9, 12, 15 1-8, 10-11, 13-14, 16-18
X A	JP 2002-209822 A (Teijin Ltd.), 30 July, 2002 (30.07.02), Claims; Par. Nos. [0010] to [0019], [0022], [0026] to [0029] (Family: none)	1, 3, 6-9, 12, 15 2, 4-5, 10-11, 13-14, 16-18

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 November, 2003 (07.11.03)

Date of mailing of the international search report
25 November, 2003 (25.11.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11729

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X A	JP 2002-268435 A (Teijin Ltd.), 18 September, 2002 (18.09.02), Claims; Par. Nos. [0010] to [0012], [0015] to [0018], [0022], [0028] to [0032], [0038]; examples 1 to 3 (Family: none)	1, 3, 5-7, 9, 12, 15 2, 4, 8, 10-11, 13-14, 16-18
P,A	JP 2003-201364 A (Nitto Denko Corp.), 18 July, 2003 (18.07.03), Claims; Par. Nos. [0023] to [0035]; example 1 (Family: none)	1-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08J9/26

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08J9/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	WO 01/19906 A1 (帝人株式会社) 2001. 03. 22, 特許請求の範囲, 第13 頁第5~24行, 第14頁第13~14行, 第15頁第29行~第16頁第8行, 第16 頁第28行~第17頁第1行, 第17頁第5~9行 & EP 1233036 A1	9, 12, 15 1-8, 10-11, 13-14, 16-18
X A	JP 2002-209822 A (帝人株式会社) 2002. 07. 30, 特許請求の範囲, 【0010】 ~ 【0019】, 【0022】, 【0026】 ~ 【0029】 (ファミリーなし)	1, 3, 6-9, 12, 15 2, 4-5, 10-11, 13-14, 16-18

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 11. 03

国際調査報告の発送日

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

内田 靖恵



4 J

9553

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P X A	JP 2002-268435 A (帝人株式会社) 2002. 09. 18, 特許請求の範囲, 【0010】 ~ 【0012】 , 【0015】 ~ 【0018】 , 【0022】 , 【0028】 ~ 【0 032】 , 【0038】 , 実施例 1 ~ 3 (ファミリーなし)	1, 3, 5-7, 9, 12, 15 2, 4, 8, 10-11, 13-14, 16-18
P A	JP 2003-201364 A (日東電工株式会社) 2003. 07. 18, 特許請求の範 囲, 【0023】 ~ 【0035】 , 実施例 1 (ファミリーなし)	1-16